

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

P.V. n° 83.798

N° 1.499.788

SERVICE

Classif. internat. : A 61 1 // D 06 m; D 06 p

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

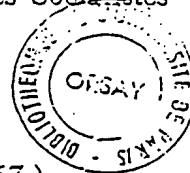
Procédé de préparation de produits doués de propriétés antimicrobiennes à partir de fibres ou pellicules. (Invention : Zakhar Alexandrovich ROGOVIN et Alexandr Davidovich VIRNIK.)

MOSKOVSKY TEXTILNY INSTITUT résidant en Union des Républiques Socialistes Soviétiques.

Demandé le 16 novembre 1966, à 14^h 50^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 18 septembre 1967.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 43 du 27 octobre 1967.)



La présente invention concerne un procédé de préparation de fibres et pellicules à propriétés anti-microbiennes.

Les fibres et pellicules douées de propriétés antimicrobiennes offrent un intérêt dans un certain nombre de domaines spéciaux. Elles peuvent être utilisées en chirurgie (bandages, matériaux d'emballage pour la conservation d'instruments chirurgicaux stériles, etc) pour la confection de blouses, de linges de corps et de lit, de housses, de portières, qui sont utilisés dans les hôpitaux et les laboratoires de bactériologie.

Pour conférer des propriétés antimicrobiennes à des fibres et des pellicules, on peut faire appel à l'imprégnation avec des solutions ou émulsions de produits bactéricides. Toutefois, pendant ce traitement, lesdits produits ne se fixent pas rapidement sur les fibres et les pellicules et risquent d'en être enlevés en cours d'usage, surtout pendant le lessivage.

La présente invention a pour but d'éliminer l'inconvénient susmentionné.

La présente invention se propose de fournir un procédé de préparation de fibres ou de pellicules possédant des propriétés antimicrobiennes. fibres et pellicules dans lesquelles les bactéricides sont chimiquement liés aux groupements ionogènes du polymère filmogène ou formateur de fibres.

Dans ce cas les produits préparés à partir de ces fibres et pellicules acquièrent des propriétés antimicrobiennes constantes qui se conservent lors d'un

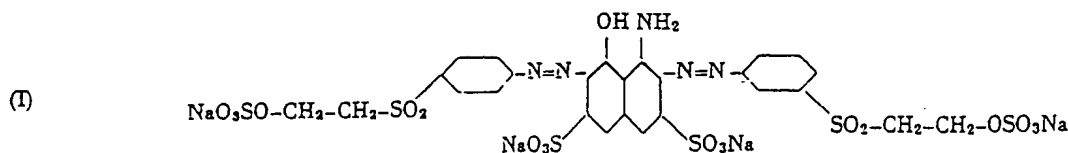
long usage ou ne diminuent que d'une façon négligeable.

Ce but est atteint, suivant l'invention, grâce à un procédé consistant à traiter les fibres ou les pellicules, teintes par des colorants actifs qui forment lors de la teinture des liaisons covalentes avec lesdites fibres et pellicules et renferment des groupements ionogènes, avec des substances contenant des cations bactéricides après un traitement préalable avec des solutions d'acides.

Grâce à la liaison chimique entre les groupements ionogènes des colorants actifs et les molécules des composés bactéricides les propriétés antimicrobiennes des fibres et des pellicules se conservent après de nombreux traitements au mouillé. Le traitement avec des substances bactéricides peut s'opérer sur des matières à base de cellulose, d'alcool polyvinylique, de polyamides et d'autres polymères naturels ou synthétiques ces matières étant colorées par des colorants actifs de formule général A-B-V, où A est un groupement actif responsable de la réaction chimique entre le colorant et la matière à colorer B est un groupe chromogène et V est un groupement ionogène avec lequel se combine le produit bactéricide.

Les exemples suivants sont donnés à titre d'illustration de l'invention.

Exemple 1. — On traite pendant 30 mn à 20 °C 0,5 kg d'un tissu de fibranne de viscose, teint par le colorant (I) de formule

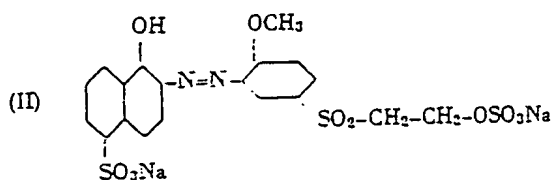


par 10 litres d'une solution à 0,1 % d'acide chlorhydrique, on lave avec de l'eau distillée jusqu'à neutralité, puis on traite pendant 30 mn à 20 °C par 10 litres d'une solution contenant $1,25 \times 10^6$ unités de mycérine (base), on lave à l'eau et on sèche.

Les essais de l'activité antimicrobienne du tissu ont été effectués par la méthode des plaques d'agar, en utilisant comme microbes d'essai *Bac. subtilis* 6633, *Bac. mycoides* 537, *Staphylococcus aureus* 209. La densité était de 50 à 70 millions de cellules microbiennes par cm^2 d'agar. Les zones d'inhibition de la propagation des micro-organismes au voisinage d'échantillons de 1 cm^2 étaient respectivement de 8, 6 et 6 mm. L'activité antimicrobienne du tissu se conserve après lessivage à 20 reprises par des solutions de savon ou de détergent OP-10 (conditions de lessivage : température 50 °C durée 30 mn, module de bain 50 : 1, concentration de savon 5 g/litre, concentration de OP-10 1 g/litre). Les zones d'inhibition de la propagation des micro-organismes, après le lessivage par la solution de savon étaient de 4,1 à 1 mm respectivement pour les trois micro-organismes précédemment indiqués, et après le lessivage par la solution de OP-10, elles étaient de 5, 1 et 2 mm.

Le tissu (500 g) traité par une solution contenant $2,5 \times 10^6$ unités de mycérine engendre des zones d'inhibition de la propagation de 10, 8 et 6 mm respectivement pour les trois micro-organismes précédemment indiqués, ces zones étant, après le lessivage à 20 reprises par une solution de OP-10, égales à 6, 3 et 4 mm et après le lessivage à 20 reprises par une solution de savon, à 6, 2 et 3 mm.

Exemple 2. — On traite pendant 30 mn à 20 °C 1 kg de tricot de coton, teint par le colorant (II) de formule



par 10 litres d'une solution à 0,1 % d'acide chlorhydrique, on lave avec de l'eau distillée jusqu'à neutralité, puis on traite pendant 30 mn à 20 °C avec 10 litres d'une solution aqueuse d'acétate d'argent, on lave à l'eau et on sèche.

Les essais de l'activité antimicrobienne du tissu ont été effectués par la méthode des plaques d'agar et par contamination des échantillons de tricot avec une suspension d'une culture de *Staphylococcus aureus* ou de *Bacterium coli* âgée de 24 heures et contenant 2×10^8 cellules microbiennes par cm^2 . La suspension de germes a été déposée sur un échantillon du tricot par la méthode des gouttes, à raison de 1×10^3 cellules microbiennes par cm^2 . Le

calcul des cellules survivant à une exposition de 45 mn a été effectué dans des boîtes de Pétri, sur un milieu nutritif solide qui avait été ensemencé par la suspension de germes obtenue en agitant l'échantillon contaminé dans de l'eau physiologique contenant des grains de verre. Les essais de l'activité du tricot par la méthode des plaques d'agar ont montré que les zones d'inhibition de la propagation des trois micro-organismes indiqués dans l'exemple 1 étaient de 4, 4 et 2 mm respectivement.

Aux essais de l'activité antimicrobienne des tissus suivant la deuxième méthode, on n'a pas observé de propagation de bactéries, la destruction des microbes d'essai étant de 100 %.

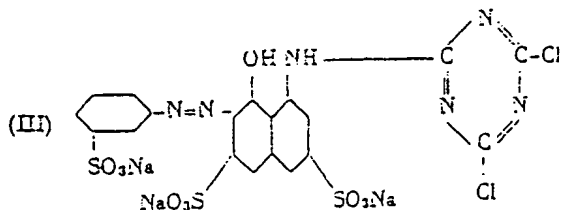
Les propriétés antimicrobiennes du tissu se sont pleinement conservées après 5 lessivages par des solutions de OP-10 et de savon. En même temps, un tricot imbibé d'une solution d'acétate d'argent puis séché à l'air, perd à peu près entièrement son activité antimicrobienne après 5 lessivages dans les conditions indiquées.

Exemple 3. — On traite pendant 30 mn à 20 °C 1 kg d'un tissu de fibranne de viscose, teint par le colorant (II), avec 10 litres d'une solution à 0,1 % d'acide chlorhydrique, on lave avec de l'eau distillée jusqu'à neutralité, on traite pendant 30 mn à 20 °C avec 20 litres d'une solution à 0,2 % d'acétate de cuivre, on lave à l'eau et on sèche. Après une exposition de 45 mn, la diminution de la densité bactérienne obtenue par la méthode de contamination par gouttes, était de 98 % dans le cas de *Staphylococcus aureus* et de 97 % dans le cas de *Bacterium coli*. Après 10 lessivages par une solution de OP-10, la diminution de densité bactérienne était de 80 % pour les deux cultures. En même temps un tissu imbibé d'une solution d'acétate de cuivre puis séché à l'air, perd presque entièrement ses propriétés antimicrobiennes après 1 ou 2 lessivages.

Exemple 4. — On traite pendant 20 mn à 20 °C 10 g d'une pellicule d'alcool polyvinylique, teinte par le colorant (I), avec 200 cm^3 d'une solution à 0,1 % d'acide chlorhydrique, on lave avec de l'eau distillée jusqu'à neutralité puis on traite pendant trois heures à 20 °C avec 200 cm^3 d'une solution à 0,2 % de chlorure de N-cétylpyridinium, on lave à l'eau et on sèche. Les essais bactériologiques ont montré que dans le cas de la contamination d'un échantillon par la méthode du dépôt de gouttes, et après une exposition de 45 mn, la destruction des staphylocoques était de 100 %.

Exemple 5. — On traite pendant 20 mn à 20 °C 100 g d'un tricot de Capron, teint par le colorant (III) de formule

(voir formule, page suivante)



avec 500 cm³ d'une solution à 0,1 % d'acide chlorhydrique, on lave avec de l'eau distillée jusqu'à neutralité puis on traite pendant 60 mn à 20 °C avec 2 litres d'une solution à 0,1 % d'acétate d'argent, on lave à l'eau et on sèche. Les essais bactériologiques ont montré qu'en cas de contamination d'un échantillon avec une culture de *Staphylococcus aureus* par la méthode du dépôt de gouttes, la densité bactérienne de l'échantillon, après une exposition de 45 mn est diminuée de 95 %.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux modes de mise en œuvre décrits qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemples.

RÉSUMÉ

L'invention a pour objet un procédé de préparation de produits doués de propriétés antimicrobiennes, à partir de fibres ou de pellicules, remarquable notamment en ce qu'on traite les fibres et pellicules, teintes par des colorants acifs liés par des liaisons covalentes aux matières teintes et renfermant des groupements ionogènes, avec des solutions d'acides, puis on les traite ensuite avec des substances renfermant un cation bactéricide.

MOSKOVSKY TEXTILNY INSTITUT

Par procuration :

Cabinet Lavoix

Method for preparing materials, from fibers or films, having antimicrobial properties.

The present invention provides a method for preparing fibers and films with anti-microbial properties.

The fibers and films that have anti-microbial properties are useful in a number of specialized areas. They can be used in surgery (bandages, packaging materials for sterile surgical instruments, *etc.*), for making laboratory coats, clothes and bedding cloth, covers, and stretchers that are used in hospitals and in bacteriology laboratories.

Anti-microbial properties can be conferred to the fibers and films by soaking the fibers and films in solutions or emulsions of bactericidal products. During this treatment, said products do not stick rapidly to the fibers and films and might dissociate from said fibers and films during use or, especially, washing.

The present invention is directed to preventing the above-mentioned problem.

The present invention provides a method for preparing fibers or films that have anti-microbial properties, fibers and films in which the bactericides are chemically linked to the ionogen groups of the filmogen or fiber forming polymer.

The products thus prepared from these fibers or films acquire permanent antimicrobial properties that are preserved during a long use or that only diminish negligibly.

Once this goal is achieved using a method, according to the present invention, that consists in treating the fibers or films dyed using active dyes that form, during the dyeing process, covalent links with said fibers and films and that comprise ionogen groups, with substances containing bactericide cations following a treatment with acidic solutions.

Because of the chemical link between the ionogen groups of the active dyes and the molecules of the bactericidal compounds, the anti-microbial properties of the fibers and films are preserved over many "wet" treatments. The treatment with bactericides can be carried out on materials derived from cellulose, polyvinyl alcohol, polyamides and other natural or synthetic polymers, these materials being dyed using active dyes of the general formula A-B-V, wherein A is an active group responsible for the chemical reaction between the dye and the material to be dyed, B is a chromogen group and V is a ionogen group with which the bactericidal product is combined.

The following examples are offered by way of illustration of the invention.

Example 1:

0.5 kg of a viscose fibranne cloth are treated for 30 minutes at 20°C, dyed using dye (I) of formula {} in 10 liters of a 0.1% HCl solution, washed with distilled water until neutrality is reached and then treated for 30 minutes at 20°C with 10 liters of a solution comprising 1.25×10^6 units of mycerin (base), washed with water and dried.

The antimicrobial tests of the cloth are carried out by the method involving agar plaques, using as test microbes, *Bacillus subtilis* 6633, *Bacillus mycoids* 537 and *Staphylococcus aureus* 209. The density was 50 to 70 millions microbial cells per agar cm³. The sizes (*diameter?*) of the regions of inhibition of propagation of the micro-organisms near the 1 cm² samples were 8, 6 and 6 mm, respectively. The anti-microbial activity of the cloth is preserved following 20 washes with solutions containing soap or OP-10 detergent (wash conditions: 50°C for 30 min, bath module 50:1, soap concentration 5g/liter, OP-10 concentration 1g/liter). The sizes (*diameter?*) of the regions of inhibition of micro-organism propagation, following washing with the soap solution, were 4.1 to 1 mm (*this may be a typo and be meant to read: 4, 1 and 1*) respectively for the three above-mentioned micro-organisms, and, following washing with the OP-10 solution were 5, 1 and 2 mm.

Cloth (500 g) treated with a solution containing 2.5×10^6 units of mycerin generates regions of inhibition of the propagation measuring 10, 8 and 6 mm, for the three above-mentioned micro-organisms respectively, these regions measuring, following 20 washes with an OP-10 solution, 6, 3 and 4 mm, and, following 20 washes with a soap solution, 6, 2 and 3 mm.

Example 2:

1 kg of cotton, dyed using dye (II) of the formula {} is treated for 30 minutes at 20°C with 10 liters of a 0.1% HCl solution, washed with distilled water until neutrality is reached, and then treated for 30 minutes at 20°C with 10 liters of an aqueous solution of silver acetate, washed with water and dried.

The anti-microbial activity assays of the cloth are carried out at by the method involving agar plaques and by contamination of the sample of the knitted fabric with a suspension of a 24 h culture of *Staphylococcus aureus* or of *Bacterium coli* containing 2×10^9 microbial cells per cm³. The germ suspension was deposited on a knitted fabric sample by the "drop deposit method", at

a concentration of 1×10^3 microbial cells per cm^2 . The calculation of the number of cells that survived a 45 minute exposure was made on Petri dishes, on a solid nutrient medium previously seeded by a germ suspension, obtained by agitating the contaminated sample in physiological water containing glass beads. The assays of the activity of the knitted fabric by the method involving agar plaques showed that the sizes (*diameter?*) of the regions of inhibition of the propagation of the three micro-organisms above-mentioned in Example 1 were 4, 4 and 2 mm, respectively.

No bacterial propagation was observed when the anti-microbial activity assays were carried out according to the second method, since 100% of the test microbes were eliminated.

The anti-microbial activity of the cloth is entirely preserved after 5 washes using OP-10 and soap solutions. On the other hand, a knitted fabric soaked in a silver acetate solution and then air-dried loses almost entirely its anti-microbial activity after 5 washes under the conditions described.

Example 3:

1 kg of viscose fibranne cloth dyed using dye (II) is treated for 30 minutes at 20°C with 10 liters of water in a 0.1% HCl solution, washed with distilled water until neutrality is reached, treated for 30 minutes at 20°C with 20 liters of a 0.2% Copper acetate solution, washed with water and dried. After a 45 minute exposure, the decrease in bacterial density obtained by the method of contamination by drop deposit was equal to 98% in the case of *Staphylococcus aureus* and 97% in the case of *Bacterium coli*. After 10 washes with an OP-10 solution, there was an 80% decrease in bacterial density for both cultures. On the other hand, a cloth soaked in a copper acetate solution and then air-dried loses almost entirely its anti-microbial properties after one or two washes.

Example 4:

10 g of an polyvinyl alcohol film, dyed using dye (I) is treated for 20 minutes at 20°C with 200 cm^3 of a 0.1% HCl solution, washed with water until neutrality is reached and then treated for three hours at 20°C with 200 cm^3 of a 0.2% N-cetylpyridinium chloride solution, washed with water and dried. The bacteriological assays showed that, in the case of

contamination of a sample by the method of drop deposit, following a 45 minute exposure, 100% of the staphylococcus were eliminated.

Example 5:

100 g of a Capron knitted fabric dyed using dye (III) of formula, is treated for 20 minutes at 20°C with 500 cm³ of a 0.1% HCl solution, washed with water until neutrality is reached and then treated for 60 minutes at 20°C with 2 liters of a 0.1% silver acetate solution, washed with water and dried. The bacteriological assays showed that, in the case of contamination of a sample with a *Staphylococcus aureus* culture by the method of drop deposit, the bacterial density of the sample after a 45 minute exposition was decreased by 95%.

It is understood that the invention is not limited to the embodiments described, that are only given as a way of examples.

Summary:

The invention is directed to a method for preparing products having anti-microbial properties, from fibers or films, the method being original, notably because the fibers and films that are treated are dyed using active dyes covalently linked to the dyed material and comprising ionogen groups, and are treated first with acidic solutions and then by substances containing a bactericide cation.

SF 1076452 v1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.